

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 148 518 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.10.2001 Patentblatt 2001/43

(51) Int Cl.7: **H01B 13/14**, B29C 47/00,
C08J 3/20

(21) Anmeldenummer: **00401068.2**

(22) Anmeldetag: **17.04.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **Nexans**
75008 Paris (FR)

(72) Erfinder:
• **Dänekas, Franz**
30826 Garbsen (DE)
• **Strittmatter, Marc, Dr.**
30459 Hannover (DE)

(74) Vertreter: **Döring, Roger, Dipl.-Ing. et al**
Patentanwalt,
Weidenkamp 2
30855 Langenhagen (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von mit vernetztem Polyethylen überzogenen Leitungsdrähten

(57) Bei einem Verfahren zur Herstellung von mit vernetztem Polyethylen überzogenen Leitungsdrähten, bei dem ein Granulat aus Polyethylen mit einem flüssigen Vernetzungsmittel überzogen wird, das überzogene Granulat in einem Extruder aufgeschmolzen und auf den elektrischen Leitungsdraht extrudiert und die extrudierte Schicht durch Erwärmen auf eine Temperatur

oberhalb der Zersetzungstemperatur des Vernetzungsmittels vernetzt wird, wird ein Gemisch aus Granulat, Gries oder Pulver aus einem Polyethylen Homopolymer und einem Polyethylen Copolymer mit dem Vernetzungsmittel und Stabilisator überzogen, wobei der Copolymeranteil in dem Überzug auf dem Kabel zwischen 1 und 8 Gew.% liegt.

EP 1 148 518 A1

B schreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

[0002] Aus der DE 14 94 046 ist ein Verfahren zur Herstellung von mit vernetztem Polyethylen überzogenen elektrischen Leitern bekannt, bei welchem ein Polyethylengranulat bei Normaldruck mit einem geschmolzenen Vernetzungsmittel überzogen wird, das Granulat in einem Extruder geschmolzen, homogenisiert und die Schmelze auf den elektrischen Leiter aufgebracht wird. Als Vernetzungsmittel wird geschmolzenes Dicumylperoxid verwendet. Die Vernetzung der Isolierschicht erfolgt in einer kontinuierlichen Vulkanisationsanlage (Vernetzungsanlage) bei einer Temperatur, die oberhalb der Zersetzungstemperatur des Vernetzungsmittels liegt, sowie bei einem erhöhten Druck.

[0003] Mittelspannungs- oder Hochspannungskabel mit einer Isolierschicht aus Polyethylen weisen unter Umständen Defekte in Form von Hohlräumen, Verunreinigungen sowie Oberflächenfehler auf, die zu einer sogenannten elektrischen Bäumchenbildung führen können. In Gegenwart von Feuchtigkeit und elektrischer Belastung können sogenannte Wasserbäumchen auftreten, die zu einer Zerstörung der Isolierschicht führen. Man hat versucht, diese Nachteile dadurch zu vermeiden, daß man eine sogenannte Dreifachextrusion anwendete, d. h. innere Leitschicht, Isolierschicht und äußere Leitschicht wurden durch Koextrusion mittels eines Dreifachspritzkopfes gleichzeitig erzeugt. Dadurch konnten Verunreinigungen und Hohlräume in der Isolierschicht bzw. zwischen den Schichten minimiert werden.

[0004] Ein anderer Weg ging dahin, anstelle der Dampfvernetzung eine Trockenvernetzung durchzuführen, wobei die Wärme durch Strahlung auf die Kabelisolierung übertragen wurde.

[0005] Beide Lösungen haben nicht vollauf befriedigen können. Es ist auch versucht worden, den Isolierwerkstoff zu optimieren. So ist beschrieben, dem Polyethylen bei seiner Herstellung sog. Wasserbäumchen-Inhibitoren zuzusetzen, die sich von Polymeren ableiten, wie z. B. Organopolysiloxane, Polyethylenglycole, Epoxidharze, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylalkohol. Die gewünschten Effekte und die Beeinflussung des Wasserbäumchenwachstums sind sehr unterschiedlich. In vielen Fällen wirken sich die Zusätze nachteilig auf die Homogenität und die Alterungsbeständigkeit des Polyethylens sowie auf die elektrischen Eigenschaften des Isolierwerkstoffes aus.

[0006] Der vorliegenden Erfindung liegt von daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Mittel- und/oder Hochspannungskabeln anzugeben, welches wesentlich kostengünstiger als die bisher bekannten Verfahren ist und Kabel bereitstellt, die eine höhere Beständigkeit gegen die Bildung von Wasserbäumchen und somit eine höhere Lebensdauer aufweisen.

[0007] Diese Aufgabe wird durch die im Kennzeichen des Anspruchs 1 erfaßten Merkmale gelöst. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen erfaßt.

[0008] Der wesentliche Vorteil der Erfindung ist darin zu sehen, daß durch die Verwendung eines Gemisches aus Polyethylen Homopolymer und Polyethylen Copolymer mit einem begrenzten Copolymeranteil die Beständigkeit der Kabelisolierung gegen die Bildung von Wasserbäumchen wesentlich erhöht werden kann. Es kann ein Polyethylen Homopolymer eingesetzt werden, welches kostengünstig von zahlreichen Polymerherstellern überwiegend für die Verarbeitung zu Polyethylenfolien sozusagen als Massenware angeboten wird. Es kann somit auf teure „Spezialitäten“ der Polymerhersteller verzichtet werden.

[0009] Die Erfindung ist anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Beispiel 1

[0010] Es werden 80 Teile LDPE mit einer Dichte von ca. 0,92 g/ccm als Granulat und 20 Teile Polyethylen Copolymer als Granulat, zusammen mit 2 Teilen Dicumylperoxid oder Tert. Butylcumylperoxid und 0,2 Teilen Stabilisator in einem oberhalb des Einzugsbereichs eines Extruders befindlichen Mischaggregats miteinander vermischt. Um die Diffusion des Peroxids bzw. Stabilisators in das Granulat zu beschleunigen, wird das Granulat vorher auf eine Temperatur zwischen 50 und 80 °C erwärmt. Nach dem Einzug des Materials in den Extruder wird das Material aufgeschmolzen, homogenisiert und auf den Leiter extrudiert. Die Vernetzung erfolgt unter Druck in einem sogenannten CV-Rohr (Continuous vulcanisation) mit Temperaturen oberhalb der Zersetzungstemperatur des Peroxids durch Wärmezufuhr von außen.

[0011] In einer anschließenden Kühlstrecke wird das Kabel ebenfalls unter Druck auf Temperaturen unterhalb der Polyethylen Schmelztemperatur abgekühlt und auf eine Kabeltrommel aufgewickelt.

Beispiel 2

[0012] Die gleiche Mischzusammensetzung wie in Beispiel 1 wird in einem Taumelmischer bei einer Temperatur zwischen 50 - 80 °C gemischt, wobei Peroxid und Stabilisator in das Granulat eindiffundieren. Die Mischung kann in Container verpackt gelagert und später zur Fertigungsanlage transportiert werden. Die Mischung wird in den Trichter des Extruders eingefüllt, innerhalb des Extruders aufgeschmolzen, homogenisiert und auf den Leiter extrudiert. Die anschließenden Arbeitsschritte sind wie im Beispiel 1

Beispiel 3

[0013] Es werden 80 Teilen LDPE und 20 Teilen PE

Copolymer in einem Arbeitsgang zusammen mit einem hochkonzentrierten Peroxid / Stabilisator Batch auf Polymerbasis gemischt und anschließend direkt dem Extruder zugeführt.

[0014] Eine Vorwärmung der Granulate zur schnelleren Eindiffusion von Peroxid und Stabilisator ist dabei nicht erforderlich.

[0015] Die anschließenden Arbeitsschritte sind wie in Beispiel 1 und 2.

Ergebnisse

[0016] Proben der nach den Beispielen 1 bis 3 hergestellten Modellkabel wurden vor und nach einem Wet Ageing Test auf elektrische Durchschlagsfestigkeit geprüft.

[0017] Gegenüber den Ergebnissen von mit Polyethylen Homopolymer isolierten Kabeln konnte mit diesem Verfahren die elektrische Durchschlagsfestigkeit nach Wet Ageing gravierend verbessert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mit vernetztem Polyethylen überzogenen Leitungsdrähten, bei dem ein Granulat aus Polyethylen mit einem flüssigen Vernetzungsmittel überzogen wird, das überzogene Granulat in einem Extruder aufgeschmolzen und auf den elektrischen Leitungsdraht extrudiert und die extrudierte Schicht durch Erwärmen auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Vernetzungsmittels vernetzt wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Gemisch aus Granulat, Gries oder Pulver aus einem Polyethylen Homopolymer und einem Polyethylen Copolymer mit dem Vernetzungsmittel und Stabilisator überzogen wird, wobei der Copolymeranteil in dem Überzug auf dem Kabel zwischen 1 und 8 Gew.% liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Polyethylen Homopolymer und das Polyethylen Copolymer in einem Taumelmischer bei einer erhöhten Temperatur jedoch unterhalb der Schmelztemperatur des Polyethylen Homopolymers bzw. Polyethylen Copolymers gemischt und gleichzeitig mit einem flüssigen Gemisch aus Vernetzungsmittel und Stabilisator überzogen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Polyethylen Homopolymer und das Polyethylen Copolymer in einem Taumelmischer bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperatur jedoch unterhalb der Schmelztemperatur des Polyethylen Homopolymers bzw. des Polyethylen Copolymers gemischt und gleichzeitig mit einem hochkonzentrierten Peroxid / Stabilisator Batch auf

Polymerbasis versehen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Polyethylen Homopolymer und das Polyethylen Copolymer in einem dem Isolierextruder vorgelagerten Mischaggregat miteinander vermischt und gleichzeitig mit einem flüssigen Gemisch aus Vernetzungsmittel und Stabilisator oder einem hochkonzentrierten Peroxid / Stabilisator Batch auf Polymerbasis versetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Mischen und Überziehen bei Raumtemperatur oder einer erhöhten Temperatur jedoch unterhalb der Schmelztemperatur des Polyethylen Homopolymers und des Polyethylen Copolymers, vorzugsweise zwischen 50 und 70 °C erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** in einem vorgezogenen Arbeitsgang ein hochkonzentrierter Peroxid / Stabilisator Batch auf Basis LDPE, LLDPE, VLDPE und / oder Polyethylen Copolymer mit einem Gehalt an Vernetzungsmittel und Stabilisator zwischen 1 und 40 % hergestellt und dieses Batch mit Granulat, Gries oder Pulver aus Polyethylen Homopolymer und/oder Polyethylen Copolymer vermischt und anschließend geschmolzen und extrudiert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Polyethylen Copolymer mit einem Copolymeranteil von über 16 % verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Polyethylen Homopolymer LDPE, LLDPE und/oder VLLDPE verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Polyethylen Copolymer Ethylenvinylacetat (EVA), Ethylenbutylacrylat (EBA), Ethylenethylacrylat (EEA) und/oder Ethylenmethylnacrylat (EMA) mit einem Copolymeranteil von 10 bis 30 Gew.% verwendet wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Vernetzungsmittel ein Peroxid, vorzugsweise tert. Butylcumylperoxid verwendet wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** neben dem Peroxid als Vernetzungsmittel ein Covernetzer, vorzugsweise Triallylcyanurat verwendet wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 40 1068

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (INCL.7)
A	FR 2 201 312 A (ICI AUSTRALIA LTD) 26. April 1974 (1974-04-26) * das ganze Dokument *	1-11	H01B13/14 B29C47/00 C08J3/20
A	DE 14 94 046 A (THE FURUKAWA ELECTRIC COMPANY) 30. Januar 1969 (1969-01-30) * das ganze Dokument *	1-5, 10, 11	
A	DE 30 35 709 A (KABEL METALLWERKE GHH) 29. April 1982 (1982-04-29) * das ganze Dokument *	1-5, 10	
A	US 4 276 251 A (BOPP LOUIS A) 30. Juni 1981 (1981-06-30) * das ganze Dokument *	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (INCL.7)
			H01B B29C C08J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13. September 2000	Prüfer Drouot-Onillon, M-C
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung alsin betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1603 03.92 (P/MC03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 40 1068

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13-09-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 2201312	A	26-04-1974	AU	6054373 A	20-03-1975
			DE	2349740 A	11-04-1974
			GB	1421389 A	14-01-1976
			NL	7313256 A	05-04-1974
DE 1494046	A	30-01-1969	GB	1025672 A	15-07-1969
			US	3455752 A	
DE 3035709	A	29-04-1982	DE	2832120 A	31-01-1980
US 4276251	A	30-06-1981	BE	887659 A	15-06-1981
			DE	3111524 A	21-10-1982
			FR	2500950 A	03-09-1982
			JP	57165912 A	13-10-1982
			NL	8100895 A	16-09-1982

EPO FORM P461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82